

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

008793334

WPI Acc No: 1991-297348/199141

XRAM Acc No: C91-128540

XRPX Acc No: N91-227848

Ink-jet recording medium for multicoloured water based ink - comprises substrate e.g. paper and two layer pigment coating gives images with improved sharpness and less indoor colour change

Patent Assignee: CANON KK (CANO)

Inventor: KURABAYASHI Y; NAGAMINE S; SATO H; KURABAYASH Y

Number of Countries: 020 Number of Patents: 012

Patent Family:

| Patent No | Kind | Date | Applicat No | Kind | Date | Week |
|-------------|------|----------|-------------|------|----------|----------|
| EP 450540 | A | 19911009 | EP 91105102 | A | 19910328 | 199141 B |
| AU 9173963 | A | 19911003 | | | | 199147 |
| CA 2039271 | A | 19911003 | | | | 199151 |
| JP 3284978 | A | 19911216 | JP 9084930 | A | 19900402 | 199205 |
| CN 1055324 | A | 19911016 | CN 91102017 | A | 19910402 | 199229 |
| US 5171626 | A | 19921215 | US 91673455 | A | 19910322 | 199301 |
| AU 642720 | B | 19931028 | AU 9173963 | A | 19910328 | 199350 |
| KR 9308766 | B1 | 19930915 | KR 915227 | A | 19910401 | 199434 |
| EP 450540 | B1 | 19950104 | EP 91105102 | A | 19910328 | 199506 |
| DE 69106417 | E | 19950216 | DE 606417 | A | 19910328 | 199512 |
| | | | EP 91105102 | A | 19910328 | |
| CA 2039271 | C | 19960423 | CA 2039271 | A | 19910327 | 199626 |
| JP 2686670 | B2 | 19971208 | JP 9084930 | A | 19900402 | 199803 |

Priority Applications (No Type Date): JP 9084930 A 19900402

Cited Patents: EP 331125

Patent Details:

| Patent No | Kind | Lan | Pg | Main IPC | Filing Notes |
|-----------|------|-----|----|----------|--------------|
|-----------|------|-----|----|----------|--------------|

| | | | | | |
|-----------|---|--|----|--|--|
| EP 450540 | A | | 21 | | |
|-----------|---|--|----|--|--|

Designated States (Regional): AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

| | | | | | |
|------------|---|--|----|-------------|--|
| US 5171626 | A | | 10 | B41M-005/00 | |
|------------|---|--|----|-------------|--|

| | | | | | |
|-----------|---|--|--|-------------|----------------------------------|
| AU 642720 | B | | | D21H-019/38 | Previous Publ. patent AU 9173963 |
|-----------|---|--|--|-------------|----------------------------------|

| | | | | | |
|-----------|------|--|----|-------------|--|
| EP 450540 | B1 E | | 20 | B41M-005/00 | |
|-----------|------|--|----|-------------|--|

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE

| | | | | | |
|-------------|---|--|--|-------------|---------------------------|
| DE 69106417 | E | | | B41M-005/00 | Based on patent EP 450540 |
|-------------|---|--|--|-------------|---------------------------|

| | | | | | |
|------------|----|--|---|-------------|----------------------------------|
| JP 2686670 | B2 | | 7 | B41M-005/00 | Previous Publ. patent JP 3284978 |
|------------|----|--|---|-------------|----------------------------------|

| | | | | | |
|------------|---|--|--|-------------|--|
| CN 1055324 | A | | | B41M-005/00 | |
|------------|---|--|--|-------------|--|

| | | | | | |
|------------|----|--|--|-------------|--|
| KR 9308766 | B1 | | | B41M-005/00 | |
|------------|----|--|--|-------------|--|

| | | | | | |
|------------|---|--|--|--------------|--|
| CA 2039271 | C | | | B41M-005/132 | |
|------------|---|--|--|--------------|--|

Abstract (Basic): EP 450540 A

Ink-jet recording medium comprises a substrate and a pigment layer provided on the substrate, the pigment layer comprising: (i) an upper layer contg. as major pigment an aluminium oxide; and (ii) a lower layer contg. as a major an aluminium oxide having smaller specific surface area than the aluminium oxide in the upper layer. Pref. the specific surface area of the upper layer Al₂O₃ is 90-170 m²/g and of the lower layer Al₂O₃ is less than 90, esp. less than 60m²/g. Pref. the upper layer Al₂O₃ has average particles dia. not more than 70 microns, Pref. the upper layer Al₂O₃ comprises not less than 50 wt.% of all upper layer pigments. Pref. upper layer coating wt. is 1-10g/m². Pref. the lower layer Al₂O₃ has average particle dia. not more than 20 microns. Pref. the lower layer Al₂O₃ comprises not less than 60 wt.% of all lower layer pigments. Pref. lower layer coating wt. is 1-29 g/m².

USE/ADVANTAGE - The method has superior absorption properties and colour forming performance for a multi-coloured water based ink. The recorded images obt'd. have superior sharpness and storage stability with less indoor colour change. (21pp Dwg.No.0/0)vi

Abstract (Equivalent): EP 450540 B

A ink-jet recording medium comprising a substrate and a pigment layer provided on the substrate, wherein said pigment layer comprises i) an upper layer containing as a major pigment an aluminum oxide and ii) a lower layer containing as a major pigment an aluminum oxide having a smaller specific surface area than the aluminum oxide in the

upper layer.

(Dwg.0/0)

Abstract (Equivalent): US 5171626 A

Ink jet recording medium comprises a substrate and a pigment layer comprising an upper layer contg. Al₂O₃ and a lower layer contg. Al₂O₃ with a smaller specific area than Al₂O₃ in the upper layer, e.g. 150 m²/g. compared with up to 170 m²/g.

USE/ADVANTAGE - The medium gives high density and high quality level recordings and gives images with only very slight indoor colour changes.

(Dwg.0/0)

Title Terms: INK; JET; RECORD; MEDIUM; MULTICOLOUR; WATER; BASED; INK; COMPRISE; SUBSTRATE; PAPER; TWO; LAYER; PIGMENT; COATING; IMAGE; IMPROVE; SHARP; LESS; INDOOR; COLOUR; CHANGE

Derwent Class: E33; G05; P75; T04

International Patent Class (Main): B41M-005/00; B41M-005/132; D21H-019/38

International Patent Class (Additional): B41J-002/01; D21H-017/67;

D21H-019/40; D21H-019/82

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): E34-C02; G05-F

Manual Codes (EPI/S-X): T04-G02

Chemical Fragment Codes (M3):

01 A313 A940 C108 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M781
M903 M904 M910 Q338 R024 R032 R043 R01544-U

02 A212 A220 A940 C101 C106 C108 C530 C550 C730 C801 C802 C803 C805
C807 M411 M781 M903 M904 M910 Q338 R024 R032 R043 R01278-M R01359-M
R06086-M R16204-M R16205-M

03 A212 A220 A313 A940 B114 B701 B712 B720 B831 C108 C802 C803 C804
C805 C807 M411 M781 M903 M904 M910 Q338 R024 R032 R043 R01541-M
R01550-M R01949-M

Derwent Registry Numbers: 1278-U; 1359-U; 1541-U; 1544-U; 1550-U

Specific Compound Numbers: R01544-U; R01278-M; R01359-M; R06086-M; R16204-M
; R16205-M; R01541-M; R01550-M; R01949-M

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2686670号

(45) 発行日 平成9年(1997)12月8日

(24) 登録日 平成9年(1997)8月22日

| (51) Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|--------|--------------|--------|
| B 4 1 M 5/00 | | | B 4 1 M 5/00 | B |
| D 2 1 H 19/38 | | | D 2 1 H 1/22 | B |

請求項の数23(全 7 頁)

| | | | |
|-----------|------------------|-----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願平2-84930 | (73) 特許権者 | 999999999 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 |
| (22) 出願日 | 平成2年(1990)4月2日 | (72) 発明者 | 永峰 知 神奈川県横浜市緑区霧が丘3丁目22-8 |
| (65) 公開番号 | 特開平3-284978 | (72) 発明者 | 佐藤 博 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内 |
| (43) 公開日 | 平成3年(1991)12月16日 | (72) 発明者 | 倉林 豊 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内 |
| | | (74) 代理人 | 弁理士 吉田 勝廣 |
| | | 審査官 | 山口 由木 |
| | | (56) 参考文献 | 特開 昭62-244689 (J P, A) 特開 平2-43083 (J P, A) 特開 昭64-75280 (J P, A) |

(54) 【発明の名称】 インクジェット用被記録材

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材と基材上に設けられた顔料層を有する被記録材において、前記顔料層が、アルミニウム酸化物を主顔料として含む上層と、前記アルミニウム酸化物よりも比表面積の小さいアルミニウム酸化物を主顔料として含む下層とを有することを特徴とするインクジェット用被記録材。

【請求項2】 前記上層に主顔料として含まれるアルミニウム酸化物の比表面積が $90\sim 170\text{m}^2/\text{g}$ の範囲にあり、前記下層に主顔料として含まれるアルミニウム酸化物の比表面積が $90\text{m}^2/\text{g}$ 未満である請求項1に記載のインクジェット用被記録材。

【請求項3】 上層に含まれるアルミニウム酸化物の平均粒子径が $10\mu\text{m}$ 以下である請求項1もしくは2に記載のインクジェット用被記録材。

2

【請求項4】 上層に含まれるアルミニウム酸化物の平均粒子径が $5\mu\text{m}$ 以下である請求項1もしくは2に記載のインクジェット用被記録材。

【請求項5】 下層に含まれるアルミニウム酸化物の比表面積が $60\text{m}^2/\text{g}$ 以下である請求項1もしくは2に記載のインクジェット用被記録材。

【請求項6】 下層に含まれるアルミニウム酸化物の平均粒子径が $20\mu\text{m}$ 以下である請求項1もしくは2に記載のインクジェット用被記録材。

【請求項7】 下層に含まれるアルミニウム酸化物の平均粒子径が $10\mu\text{m}$ 以下である請求項1もしくは2に記載のインクジェット用被記録材。

【請求項8】 基材と基材上に設けられた顔料層を有する被記録材において、前記顔料層が、アルミニウム酸化物を主顔料として含む上層と、前記アルミニウム酸化物よ

3

りも比表面積の小さいシリカを主顔料として含む下層とを有することを特徴とするインクジェット用被記録材。

【請求項9】前記上層に主顔料として含まれるアルミニウム酸化物の比表面積が $90\sim 170\text{m}^2/\text{g}$ の範囲にあり、前記下層に主顔料として含まれるシリカの比表面積が $90\text{m}^2/\text{g}$ 未満である請求項3に記載のインクジェット用被記録材。

【請求項10】上層に含まれるアルミニウム酸化物の平均粒子径が $10\mu\text{m}$ 以下である請求項8もしくは9に記載のインクジェット用被記録材。

【請求項11】上層に含まれるアルミニウム酸化物の平均粒子径が $5\mu\text{m}$ 以下である請求項8もしくは9に記載のインクジェット用被記録材。

【請求項12】下層に含まれるシリカの比表面積が $60\text{m}^2/\text{g}$ 以下である請求項8もしくは9に記載のインクジェット用被記録材。

【請求項13】下層に含まれるシリカの平均粒子径が $20\mu\text{m}$ 以下である請求項8もしくは9に記載のインクジェット用被記録材。

【請求項14】下層に含まれるシリカの平均粒子径が $10\mu\text{m}$ 以下である請求項8もしくは9に記載のインクジェット用被記録材。

【請求項15】基材と基材上に設けられた顔料層を有する被記録材において、前記顔料層が、比表面積が $90\sim 170\text{m}^2/\text{g}$ の範囲にあるアルミニウム酸化物を主顔料として含む上層と、比表面積が $150\text{m}^2/\text{g}$ 以下の塩基性炭酸マグネシウムを主顔料として含む下層とを有することを特徴とするインクジェット用被記録材。

【請求項16】塩基性炭酸マグネシウムの比表面積が $100\text{m}^2/\text{g}$ 以下である請求項15に記載のインクジェット用被記録材。

【請求項17】上層に含まれるアルミニウム酸化物の平均粒子径が $10\mu\text{m}$ 以下である請求項15もしくは16に記載のインクジェット用被記録材。

【請求項18】上層に含まれるアルミニウム酸化物の平均粒子径が $5\mu\text{m}$ 以下である請求項15もしくは16に記載のインクジェット用被記録材。

【請求項19】前記上層の乾燥塗工量が $1\sim 10\text{g}/\text{m}^2$ であり、且つ前記下層の乾燥塗工量が $1\sim 29\text{g}/\text{m}^2$ の範囲である請求項1～18のいずれかに記載のインクジェット用被記録材。

【請求項20】前記上層の乾燥塗工量が $3\sim 7\text{g}/\text{m}^2$ であり、且つ前記下層の乾燥塗工量が $5\sim 20\text{g}/\text{m}^2$ の範囲である請求項1～20に記載のインクジェット用被記録材。

【請求項21】請求項1～20のいずれかに記載の被記録材に、インクを付与して記録を行うことを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項22】インクに熱エネルギーを作用させてインクを吐出させる請求項21に記載のインクジェット記録方法。

4

【請求項23】請求項1～20のいずれかに記載の被記録材の顔料層に染料による画像が保持されてなることを特徴とする印字物。

【発明の詳細な説明】

（産業上の利用分野）

本発明は、インクジェット記録方法に好適に用いられる被記録材に関し、特に水系インクの吸収性や発色性に優れ、得られる記録画像の鮮明性に優れたインクジェット用被記録材に関する。

10 更に本発明は画像の室内変色等が少なく、保存性に優れた記録画像を提供するインクジェット用被記録材に関する。

（従来技術）

従来、インクジェット用の被記録材としては、

（1） パルプを主成分とした一般の紙を低サイズ度となる様に抄紙して、汙紙や吸収紙の様にしたもの、

（2） 特開昭56-14855号公報にある様に、基紙上にシリカやゼオライトの様な多孔質で吸油量が大きくインク中の着色成分を吸着する顔料を用いて塗布層を設けたもの等が知られている。

20 一方、高品位且つ高解像度のカラー画像を形成するインクジェット記録方式においては、特に良好な画像保存性が要求されており、その様な要求から日光、可視光、紫外光等の照射による画像の褪色を改善する方法が知られている（例えば、特開昭60-49990号公報、特開昭61-57380号公報等参照）。

（発明が解決しようとする問題点）

しかしながら、最近になってコート紙特有の問題として、記録画像の室内変色と云う画像保存性の問題がクローズアップされてきた。

従来、問題とされてきた画像の褪色は、可視光、紫外光により記録画像内の染料が分解して起こる現象で、直射日光の当たらない部分では発生しない。又、日光の当たるところでは、所謂一般のPPC用紙や、前記（1）、

（2）のどのタイプの被記録材に記録した画像にも起こる褪色の問題である。

本発明で云う室内変色は、PPC用紙等のノンコート紙では発生しないのでコート紙特有の問題である。従って、コート層を形成する顔料に起因するところが大きい問題と考えられる。

40 一般に、炭酸カルシウム、カオリンの様に比表面積の小さい顔料を用いたコート層を有する被記録材では、室内変色は抑制することが出来るが、この様な顔料を用いた場合には、顔料の比表面積が小さいので、染料をトラップすることが出来ず、得られる画像の濃度は低いものとなり、高画質の画像とはならない。逆に、比表面積の高い高活性シリカを用いたコート層を有する被記録材では、高濃度の画像は得られるのであるが、室内変色は抑制することが出来なかった。

50 又、特開昭64-75280号公報には、アルミニウム酸化物

を含有した被記録材が記載されている。かかる被記録材においては、室内変色はある程度改善出来るが未だ不十分であった。

更に、異種の顔料を混合してコート層を形成する場合でも、画像濃度又は室内変色のいずれかが不十分なものであった。

又、特開平1-108083号公報では、2層よりなるインク受容層を有する被記録材において、その表層にアルミニウム酸化物を併用することにより、画像濃度の向上を目的とした被記録材が記載されているが、室内変色の抑制の点からアルミニウム酸化物の添加割合には制限があり、その結果得られる画像濃度は不十分であった。

即ち、従来技術の方法では画像の高濃度化、高品位化を目指す室内変色が起こり、一方、室内変色の抑制を目指す画像濃度が低下すると云う相反する結果となり両立出来ない問題であった。

従って、本発明の目的は従来技術では解決することができなかった高濃度、高品位の画像を得、且つ室内変色が極めて小さい画像を得ると云う相反する問題を同時に解決するインクジェット用被記録材を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

上記目的は以下の本発明によって達成される。

即ち、本発明は、基材と基材上に設けられた顔料層を有する被記録材において、前記顔料層が、アルミニウム酸化物を主顔料として含む上層と、前記アルミニウム酸化物よりも比表面積の小さいアルミニウム酸化物を主顔料として含む下層とを有することを特徴とするインクジェット用被記録材、及び

基材と基材上に設けられた顔料層を有する被記録材において、前記顔料層が、アルミニウム酸化物を主顔料として含む上層と、前記アルミニウム酸化物よりも比表面積の小さいシリカを主顔料として含む下層とを有することを特徴とするインクジェット用被記録材、及び

基材と基材上に設けられた顔料層を有する被記録材において、前記顔料層が、比表面積が $90\sim 170\text{m}^2/\text{g}$ の範囲にあるアルミニウム酸化物を主顔料として含む上層と、比表面積が $150\text{m}^2/\text{g}$ 以下の塩基性炭酸マグネシウムを主顔料として含む下層とを有することを特徴とするインクジェット用被記録材である。

(作用)

本発明では下層に比表面積の小さい顔料を用い、上層に比表面積の大きいアルミニウム酸化物を使用することにより、得られる画像濃度が高く、しかも室内変色を十分抑制し得ることを知見した。

即ち比表面積の比較的小さい顔料を主顔料として含有する下層は、比表面積の比較的大きな顔料を主顔料として含有する上層を、室内変色の抑制という点で補足するものであって、前記上層は前記下層を画像濃度の向上という点で補足するものである。

(好ましい実施態様)

次に好ましい実施態様を挙げて本発明を更に詳しく説明する。

本発明のインクジェット用被記録材は、基材とその上に形成された2層以上の顔料層とから構成される。

基材には一般に使用される高サイズ紙、インク吸収性のある低サイズ紙、中性紙、ポリエチレンテレフタレートフィルム等が使用出来る。特に基材としては中性紙を用いることが好ましい。以下一般的に用いられる高サイズ紙の場合について説明する。

本発明の被記録材の第一の特徴は、基材上に設けられた顔料層が2層以上の構成を有しており、基材から最も離れた層(以下上層という)がアルミニウム酸化物を主顔料として含有している。

本発明で云うアルミニウム酸化物は、通常バイヤー法と呼ばれ、天然鉱物であるボーキサイトを熱苛性ソーダ処理して得られる水酸化アルミニウムを焼成して製造されるが、この他にも金属アルミニウムペレットを水中で火花放電させた後に、得られた水酸化アルミニウムを焼成する方法、塩化アルミニウムを高温で気化させ、気相中で酸化させる方法、無機アルミニウム塩(ミョウバン等)を分解する方法等によって製造されるものも使用出来る。

アルミニウム酸化物の結晶構造としては、熱処理する温度によりキブサイト型、ペーサイト型の水酸化アルミニウムから γ 、 σ 、 η 、 θ 、 α 型のアルミニウム酸化物に転移していくことが知られている。勿論、本発明においてはこれらのいずれの製法及び結晶構造のものも使用可能である。

アルミニウム酸化物の純度は、製法や精製の度合いにより異なるが、本発明において使用可能なものは通常高純度アルミナと呼ばれる99.99%の酸化アルミニウム(Al_2O_3)を含有するものに限らず、 Al_2O_3 を80~90%以上含むものであれば十分である。

本発明に使用するアルミニウム酸化物は、好ましくはその比表面積が、 $90\sim 170\text{m}^2/\text{g}$ の範囲内であることが望ましい。即ち、アルミニウム酸化物の比表面積が $170\text{m}^2/\text{g}$ を超えると、記録画像の室内変色が顕著となってくる。又、比表面積が $90\text{m}^2/\text{g}$ 未満であると得られる画像濃度は低下してくる。

本発明者の知見によれば、記録画像の室内変色は染料の酸化分解によるものであり、染料が被記録材の表面にトラップされている場合には、それだけ空気と接触して酸化され易く、特に比表面積の大きい顔料を用いた場合、酸化反応が強くなって室内変色が生じる。その様な理由により上層の顔料は比表面積が $90\sim 170\text{m}^2/\text{g}$ のものを使用することが特に好ましい。

本発明に用いるアルミニウム酸化物の粒子の平均粒径は $70\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下のもので、更に好ましくは印字面の平滑生、打たれたインクの真円性が

ら $5\mu\text{m}$ 以下の範囲のものが好適である。

又、上層には、アルミニウム酸化物以外に、他の顔料を併用しても差し支えないが、本発明の効果をj得る為には、アルミニウム酸化物を主顔料とすることが必要である。即ち、アルミニウム酸化物と併用される他の顔料が、上層に含有させる全顔料の50重量%を超えてはならない。更に好ましくはアルミニウム酸化物は上層に含有される全顔料の60重量%以上含まれることが、室内変色防止、高濃度及び高彩度の点で望ましい。

本発明の被記録材の第二の特徴は、上層に主顔料として含有されるアルミニウム酸化物よりも、比表面積が小さいシリカ又はアルミニウム酸化物を主顔料として下層に含有する点である。

シリカについては、一般の合成シリカを用いることが出来る。又、アルミニウム酸化物については、前述したものを併用して差し支えない。

下層に含有されるシリカ又はアルミニウム酸化物の場合、好ましくはその比表面積が $90\text{m}^2/\text{g}$ 未満のものである。即ち、下層の含有されるシリカ又はアルミニウム酸化物の比表面積が $90\text{m}^2/\text{g}$ を超えると、下層が顔料層全体に影響して室内変色防止効果が弱くなってくる。

又、下層においても、前記シリカ及び前記アルミニウム酸化物以外に他の顔料を併用しても差し支えないが、本発明の効果をj得る為には、前記シリカ又は前記アルミニウム酸化物を主顔料とすることが必要である。即ち、シリカ又はアルミニウム酸化物と併用される他の顔料が、下層に含有される全顔料の50重量%を超えてはならない。

更に好ましくは前記シリカ又は前記アルミニウム酸化物は、下層に含有される全顔料の60重量%以上含まれていることが変色抑制の点から望ましい。更に好ましくは80%以上含まれていることが好適である。下層の顔料粒子の平均粒径は $20\mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。更に塗工面の平滑性、印字されたドットの真円性を良くするには $10\mu\text{m}$ 以下が好適である。

更に本発明の被記録材の別の特徴は、下層の主顔料として塩基性炭酸マグネシウムを用い、しかもこの場合には上層に主顔料として含有されるアルミニウム酸化物の比表面積も $90\sim 170\text{m}^2/\text{g}$ とされる点である。塩基性炭酸マグネシウムは比表面積が $150\text{m}^2/\text{g}$ 以下のものを用いる必要がある。好ましくは $100\text{m}^2/\text{g}$ 以下のものである。

本発明により得られる被記録材の顔料層は、前述した顔料の他に、バインダー、その他の添加剤により構成される。

本発明で用いられるバインダーは、上層及び下層全体において同じ種類のものを用いても、又、別のものを用いてもよい。

バインダーの具体例としては、従来から公知のポリビニルアルコール、澱粉、酸化澱粉、カチオン化澱粉、カ

ゼイン、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、ヒドロキシエチルセルロース、アクリル系樹脂等の水溶性高分子及びSBRラテックス、ポリ酢酸ビニルエマルジョン等の水分散型高分子等であり、これを単独で用いても2種以上混合して用いてもよい。

本発明において、顔料とバインダーとの好適な使用割合は、上層及び下層とも重量比で顔料/バインダーが $10/1\sim 1/4$ 、好ましくは $6/1\sim 1/2$ の範囲内である。 $1/4$ よりバインダー量が多いとインク吸収性が低下し、一方、 $10/1$ より顔料が多いと接着性が悪くなり、粉落ちの問題が発生するので不適当である。

更に本発明においては必要に応じて染料固着剤(耐水化剤)、蛍光増白剤、界面活性剤、消泡剤、 pH 調整剤、防止カビ剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、分散剤等の添加剤を含有させてもよい。これらは上層及び下層の両方に添加してもよいし、いずれかの層に添加させてもよい。これらの添加剤は目的に応じて任意に選択すればよい。

以上の様な構成で得られる本発明の被記録材において、上層の乾燥塗工量は $1\sim 10\text{g}/\text{m}^2$ の範囲が好ましく、更に好ましくは $3\sim 7\text{g}/\text{m}^2$ である。 $1\text{g}/\text{m}^2$ では上層を設けた効果が殆どなく、 $10\text{g}/\text{m}^2$ を超えると上層が下層を隠蔽してしまい、下層に比表面積の小さい顔料を用いることによる室内変色抑制効果が小さくなる。又、下層の乾燥塗工量は $1\sim 29\text{g}/\text{m}^2$ の範囲が好ましく、更に好ましくは $5\sim 20\text{g}/\text{m}^2$ である。

一方、全塗工量は顔料のインク吸収能力、基材のインク吸収能力、被記録材の目的とするインク吸収性に応じて変化すればよいが、粉落ちの問題、コストの問題から $30\text{g}/\text{m}^2$ 以下とすることが望ましい。

本発明のインクジェット用被記録材を調整するに当っては、前記の如き成分を含む塗工液を、公知の方法、例えば、ロールコーター法、ブレードコーター法、エアナイフコーター法、ゲートロールコーター法、サイズプレス法等により基材表面に塗工する。又、顔料とバインダーとからなる水系塗工液を基材上に塗布した後は、従来公知の乾燥方法、例えば、熱風乾燥炉、熱ドラム等を用いて乾燥し本発明の被記録材が得られる。

更にインク吸収層表面を平滑化する為、或いはインク吸収層の表面強度を上げる為に工程上スーパーカレンダー処理を施してもよい。

以上の様にして得られた本発明の被記録材にインクジェット記録方式を用いて、例えば、イエロー(Y)、マゼンタ(M)、シアン(C)、ブラック(Bk)等、多色の水系インクで画像を形成すると、得られる画像の濃度は十分高く且つ室内変色が発生せず優れた保存性を発揮する。

上記本発明の被記録材の記録に用いるインクそれ自体は公知のものでよく、例えば、その記録剤は直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応性染料、食用色素等に代表

10

20

30

40

50

される水溶性染料であり、特にインクジェット記録方式のインクとして好適であり、上記の被記録材との組合せで定着性、発色性、鮮明性、安定性、耐光性その他の要求される性能を満たす画像を与えるものとして好ましいものは、例えば、

C.I.ダイレクトブラック17、19、32、51、71、108、146、
C.I.ダイレクトブルー6、22、25、71、86、90、106、199、
C.I.ダイレクトレッド1、4、17、28、83、
C.I.ダイレクトイエロー12、24、26、86、98、142、
C.I.ダイレクトオレンジ34、39、44、46、60、
C.I.ダイレクトバイオレット47、48、
C.I.ダイレクトブラウン109及び
C.I.ダイレクトグリーン59

等の直接染料、

C.I.アシッドブラック2、7、24、26、31、52、63、112、118、
C.I.アシッドブルー9、22、40、59、93、102、104、113、117、120、167、229、234、
C.I.アシッドレッド1、6、32、37、51、52、80、85、87、92、94、115、180、256、317、315、
C.I.アシッドエロー11、17、23、25、29、42、61、71、
C.I.アシッドオレンジ7、19及び
C.I.アシッドバイオレット49

等の酸性染料、その他、

C.I.ベーシックブラック2、
C.I.ベーシックブルー1、3、5、7、9、24、25、26、28、29、
C.I.ベーシックレッド1、2、9、12、13、14、37、
C.I.ベーシックバイオレット7、14、27及び
C.I.フードブラック1、2

等も使用出来る。

上記インク用の染料はこれらの染料に限定されるものではないが、特にC.I.フードブラック2、C.I.アシッドブラック24、C.I.アシッドブラック26、C.I.ダイレクトブルー86、C.I.ダイレクトブルー199等の室内変色し易い染料をインクに用いたときにその効果が顕著になる。

この様な水溶性染料は、従来のインク中において一般には約0.1～20重量%を占める割合で使用されており、本発明においてもこの割合と同様でよい。

上記水系インクに使用する溶媒は、水又は水と水溶性有機溶剤との混合溶媒であり、特に好適なものは水と水溶性有機溶剤と混合溶媒であって、水溶性有機溶剤としてインクの乾燥防止効果を有する多価アルコールを含有するものである。又、水としては種々のイオンを含有する一般の水でなく、脱イオン水を使用するのが好ましい。

インク中の水溶性有機溶剤の含有量は、一般にはインクの全重量に対して0～95重量%、好ましくは2～80重

量%、より好ましくは5～50重量%の範囲である。

好ましい水分含有量はインクの全重量に対して20～98%、より好ましくは50～95%である。

又、上記インクは上記の成分の外に必要に応じて界面活性剤、粘度調整剤、表面張力調整剤等を包含し得る。

前記の被記録材に上記のインクを付与して記録を行なう方法はインクジェット記録方法であり、該方法は、インクをノズルより効果的に離脱させて、射程体である被記録体にインクを付与し得る方式であればいかなる方式でもよい。

特に、特開昭54-59936号公報に記載されている方法で、熱エネルギーの作用を受けたインクが急激な体積変化を生じ、この状態変化による作用力によって、インクをノズルから吐出させるインクジェット方式は有効に使用することが出来る。

(実施例)

次に実施例及び比較例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。尚、文中、部又は%とあるのは特に断りのない限り重量基準である。

20 実施例1

ステキヒトサイズ度45秒、坪量80g/m²、厚さ100μmの上質紙に、下記塗工液(I)を乾燥重量13g/m²となる様にバーコーターにて塗工し、110℃で5分間乾燥して下層を得た。この上に下記塗工液(II)を乾燥重量5g/m²となる様にバーコーターにて塗工し、110℃で3分間乾燥して上層を得、更にスーパーカレンダー処理して本発明の被記録材を得た。

(塗工液I)

| | |
|--|------|
| 合成シリカ(水沢化学(株)製、ミズカシールP-52 | |
| 7、比表面積55m ² /g、平均粒径1.8μm) | 15部 |
| ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、PVA117、鹸化度98.5%、重合度1,700) | 2.5部 |
| ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、PVA105、鹸化度98.5%、重合度500) | 2.5部 |
| 水 | 80部 |

(塗工液II)

| | |
|---|-----|
| γ-アルミナ(住友化学(株)製、AKP-G、比表面積140m ² /g、平均粒径0.5μm) | 8部 |
| 合成シリカ(徳山曹達(株)製、ファインシールK-4 | |
| 1、比表面積340m ² /g、平均粒径1.8μm) | 4部 |
| ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、PVA117) | 2部 |
| ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、PVA105) | 2部 |
| ポリアリルアミン塩酸塩(日東紡績(株)製、PAA・HCl-10L) | 1部 |
| 水 | 83部 |

実施例2

実施例1において、上層の塗工液を下記塗工液(III)にした以外は全く同じ方法で本発明の被記録材を得た。

(塗工液III)

11

γ-アルミナ(住友化学(株)製、AKP-G) 12部
 ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、PVA117) 2部
 ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、PVA105) 2部
 ポリアリルアミン塩酸塩(日東紡績(株)製、PAA・HCl
 -10L) 1部
 水 83部

実施例3

実施例2において下層の塗工液を下記塗工液(IV)とした以外は全く同じ方法によって本発明の被記録材を得た。

(塗工液IV)
 塩基性炭酸マグネシウム(神島化学(株)製、金星、比表面積30m²/g、平均粒径6μm) 15部
 ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、PVA117) 2.5部
 ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、PVA105) 2.5部
 水 80部

実施例4

実施例3において上層の塗工液を下記塗工液Vにした20 以外は全く同じ方法で本発明の被記録材を得た。

(塗工液V)
 γ-アルミナ(住友化学(株)製、AKP-G) 8部
 塩基性炭酸マグネシウム(神島化学(株)製、金星) 4部
 ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、PVA117) 2部
 ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、PVA105) 2部
 ポリアリルアミン塩酸塩(日東紡績(株)製、PAA・HCl
 -10L) 1部
 水 83部

比較例1

実施例と同一基材上に、下記塗工液(VI)を乾燥重量20g/m²となる様にバーコーターにて塗工し、110℃で5分間乾燥し、更にスーパーカレンダー処理して比較例の被記録材を得た。

(塗工液VI)
 合成シリカ(水沢化学(株)製、ミズカシールP-527) 12部
 ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、PVA117) 2部
 ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、PVA105) 2部 40
 ポリアリルアミン塩酸塩(日東紡績(株)製、PAA・HCl
 -10L) 1部
 水 83部

比較例2

実施例と同一基材上に、塗工液(III)を乾燥重量20g/m²となる様にバーコーターにて塗工し、110℃で5分間乾燥し、更にスーパーカレンダー処理して比較例の被記録材を得た。

比較例3

実施例と同一基材上に、下記塗工液(VII)を乾燥重 50

12

量20g/m²となる様にバーコーターにて塗工し、110℃で5分間乾燥し、更にスーパーカレンダー処理して比較例の被記録材を得た。

(塗工液VII)
 塩基性炭酸マグネシウム(神島化学(株)製、金星) 12部
 ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、PVA117) 2部
 ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、PVA105) 2部
 ポリアリルアミン塩酸塩(日東紡績(株)製、PAA・HCl
 -10L) 1部
 水 83部

比較例4

実施例と同一基材上に、塗工液(V)を乾燥重量20g/m²となる様にバーコーターにて塗工し、110℃で5分間乾燥し、更にスーパーカレンダー処理して比較例の被記録材を得た。

比較例5

実施例2において下層の塗工液を下記塗工液(VIII)とした以外は全く同じ方法にて比較例の被記録材を得た。

(塗工液VIII)
 合成シリカ(富士デヴィソン(株)製、サイロイド620、比表面積300m²/g、平均粒径12μm) 15部
 ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、PVA117) 2.5部
 ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、PVA105) 2.5部
 水 80部

比較例6

実施例2において下層の塗工液を下記塗工液(IX)とした以外は全く同じ方法にて比較例の被記録材を得た。

(塗工液IX)
 合成シリカ(富士デヴィソン(株)製、サイロイド620) 10部
 塩基性炭酸マグネシウム(神島化学(株)製、金星) 5部
 ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、PVA117) 2.5部
 ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、PVA105) 2.5部
 水 80部

比較例7

実施例2において上層の塗工液を下記塗工液(X)とした以外は全く同じ方法にて比較例の被記録材を得た。

(塗工液X)
 合成シリカ(徳山曹達(株)製、ファインシールK-41) 8部
 γ-アルミナ(住友化学(株)製、AKP-G) 4部
 ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、PVA117) 2部
 ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、PVA105) 2部

13

ポリアリルアミン塩酸塩(日東紡績(株)製、PAA・HCl
-10L) 1部
水 83部

上記の被記録材のインクジェット記録適性は、1mmに1
6本の割合のノズル間隔で128本のノズルを備えたインク
ジェットヘッドをY、M、C、Bkの4色分有するインク
ジェットプリンターを用い、下記組成のインクによりイ
ンクジェット記録を行い評価した。

インク組成

染料 5部 10
ジエチレングリコール 20部
水 78部

染料

Y:C.I.ダイレクトイエロー86

M:C.I.アシッドレッド35

C:C.I.ダイレクトブルー199

Bk:C.I.フードブラック2

評価項目は下記の3点にまとめて表記する。

(1) 画像濃度

上記のインクジェットプリンターを用いてベタ印字し 20
た印字物のブラック(Bk)の濃度をマクベス反射濃度計
RD-918を用いて評価した。

(2) 画像の彩度

上記インクジェットプリンターを用いてベタ印字した
印字物のレッド(イエロー+マゼンタ)部の彩度をカラ
ーアナライザーCA-35(村上色彩研究所製)を用いて評
価した。

(3) 室内変色

特開昭64-75280号公報と類似のオゾン試験方法を採用
し、そのC.I.フードブラック2の ΔE^*ab を室内変色の 30
評価とした。

試験条件は下記の通りである。

① 試験槽内を遮光し、槽内或いは槽外より絶えず新し
いオゾンが供給され、その濃度が常に 3 ± 0.3 ppmの範囲
に保たれる様に設定する。

又、内部の空気はファンにより常に対流を起こす様に
設定する。

② 槽内の環境条件は温度 $40^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 、湿度 $60 \pm 3\%$ RH
の範囲内に保たれる様に設定する。インク中の揮発分の
蒸発が完了し、更に試験片内の吸着水分量を一定とする 40
為、試験片を作製後2日間、上記環境下に保管されたも
のを使用する。

③ ①及び②の条件に設定した後試験槽内で2時間オゾ
ン曝露する。

測定値の出し方

14

上記の試験槽内で2時間オゾン曝露した前後の試験片
の色差 ΔE^*ab をJIS Z 8730により求め、C.I.フードブ
ラック2の変色 ΔE^*ab とする。評価結果を下記表に示
す。

| | OD (Bk) | 彩度 (Red) | オゾン変色 $\Delta E^*(Bk)$ |
|------|------------|-------------|---------------------------|
| 実施例1 | 1.40 | 76 | 8.2 |
| 実施例2 | 1.41 | 75 | 4.3 |
| 実施例3 | 1.41 | 75 | 3.2 |
| 実施例4 | 1.39 | 75 | 2.1 |
| 比較例1 | 1.26 | 64 | 3.3 |
| 比較例2 | 1.35 | 74 | 12.4 |
| 比較例3 | 1.28 | 64 | 1.4 |
| 比較例4 | 1.33 | 72 | 2.3 |
| 比較例5 | 1.40 | 75 | 13.6 |
| 比較例6 | 1.39 | 75 | 11.4 |
| 比較例7 | 1.42 | 76 | 21.4 |

(効果)

以上の様に、本発明による被記録材は画像濃度が高
く、多色インクが同時に打ち込まれた部分の彩度が高
く、更に室内変色についても充分抑制されたものであっ
た。

特に下層の塩基製炭酸マグネシウムを顔料として用い
た場合は、変色抑制効果が大きかった。又、上層に使用
するアルミニウム酸化物の含有割合が大きいため、充分な
画像濃度を得ることが出来た。

一方、比較例の被記録材では画像濃度、多色インク
の彩度、室内変色抑制剤のうち、いずれかが満足されない
ものであった。

以上の様に、本発明は、画像濃度を充分高く保ちなが
ら、室内変色を抑制すると云う問題を解決し、更に多色
インク部の彩度の高いインクジェット用被記録材であ
る。

THIS PAGE BLANK (USPTO)